

s pn=jp 8277247

S4 1 PN=JP 8277247

t, 4/3,ba/all

4/3,BA/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010930718

WPI Acc No: 96-427668/199643

XRAM Acc No: C96-134722

Mono-functional terphenyl cpds. used in liq. crystal materials - from
which a chiral smectic or nematic polymer film can be obtained by in situ
polymerisation of the terphenyl or precursor.

Patent Assignee: MERCK PATENT GMBH (MERE)

Inventor: COATES D; GOULDING M J; GREENFIELD S; GOULDING M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
GB 2299333	A	19961002	GB 966297	A	19960326	C07C-069/653	199643
B							
<u>JP 8277247</u>	A	19961022	JP 9699476	A	19960329	C07C-069/54	199701
<u>US 5750051</u>	A	19980512	US 96623163	A	19960328	C09K-019/12	199826
GB 2299333	B	19981125	GB 966297	A	19960326	C07C-069/653	199849

Priority Applications (No Type Date): EP 95104633 A 19950329

Language, Pages: GB 2299333 (27); JP 8277247 (14)

Abstract (Basic): GB 2299333 A

New monofunctional reactive terphenyls have the formula (I):

$R_4 = CH_2=CW-COO-$, $HWN-$, $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$

or $HS-CH_2-(CH_2)_m-COO-$;

$W = H$, Cl or 1 - 5 C alkyl;

$m = 1 - 7$;

$P = 2 - 12$ C alkylene, opt. with one or more non-adjacent CH_2 gps.

replaced with $-O-$;

$L_1 = H$ or F ;

$X = -O-$, $-S-$, $-COO-$, $-OCO-$ or a direct bond;

$u = 0$ or 1 ;

$n = 1 - 8$; and

$m = 2 - 8$.

Also claimed are:

(1) a copolymerisable precursor material comprising at least one polymerisable terphenyl of formula (I) above and at least one bifunctional reactive achiral cpd. of formula (II):

$R_4-(P)_uMG_1-(P)_u-R_4$ (II)

$MG_1 =$ a mesogenic gp.

(2) a chiral smectic or nematic polymer film obtained by in situ (co)polymerisation of (i) or precursor (1) above.

USE - For producing cholesteric films that can be used in optical and electro-optical applications, e.g. as a broad-band polariser (claimed), and coloured films for decorative applications.

Films which are thermo-chromic can be used as reversible or irreversible temp. indicators, depending on their deg. of polymerisation. The terphenyls may also be used to produce a liq. crystal material as an anisotropic film or gel comprising a (co)polymer

of the terphenyl forming a permanently oriented network in a low mol.wt. liq. crystalline material.

ADVANTAGE - The new terphenyls yield chiral smectic or nematic polarisers with a broader band of helical pitch.



Dwg.0/0

R active t rphenyls

Patent Number: ☐ US5750051
Publication date: 1998-05-12
Inventor(s): GOULDING MARK (GB); COATES DAVID (GB); GREENFIELD SIMON (GB)
Applicant(s): MERCK PATENT GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ JP8277247
Application Number: US19960623163 19960328
Priority Number (s): EP19950104633 19950329
IPC Classification: C09K19/12; C09K19/52; C08F22/00
EC Classification: C07C43/225, C07C69/54, C07C69/653, C09K19/12, C09K19/12B, C09K19/38, C07D303/22D, C07D303/24
Equivalents: ☐ GB2299333

Abstract

The invention relates to monofunctional reactive terphenyls of formula I  I in which R4 is CH2=CW-

 COO-,  HWN-, CH2=CH-, CH2=CH-O- or HS-CH2-(CH2)m-COO- with W being H, Cl or alkyl with 1-5 C atoms and m being 1-7, P is alkylene with up to 12 C atoms, it being also possible for one or more non adjacent CH2 groups to be replaced by -O-, L1 is H or F, X is -O-, -S-, -COO-, -OCO- or a single bond, u is 0 or 1, n is an integer 1 to 8, and m is an integer 2 to 8.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-277247

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/54		9546-4H	C 0 7 C 69/54	Z
69/653		9546-4H	69/653	
C 0 9 K 19/12		9279-4H	C 0 9 K 19/12	
G 0 2 F 1/13	5 0 0		G 0 2 F 1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-99476

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(31) 優先権主張番号 9 5 1 0 4 6 3 3 . 3

(32) 優先日 1995年3月29日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフトングMerck Patent Gesell
schaft mit beschrae
nkter Haftungドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(74) 代理人 弁理士 葛和 清司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ターフェニル化合物

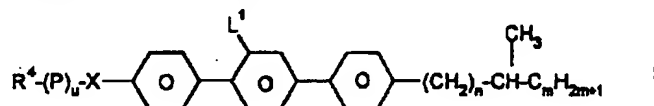
(57) 【要約】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、液晶
材料の製造に適する新規化合物を見出だすことにある。

【課題を解決する手段】 上記課題が、下記式 I で表わさ *

* れる一官能性反応性ターフェニル化合物を提供すること
によって解消される：

【化1】

式中、R⁴は、CH₂=CW-COO-

【化2】

HWN-, CH₂=CH-, CH₂=CH-O-またはH
S-CH₂-(CH₂)₀-COO-であり、ここでWは
HまたはC1であるか、またはC原子1~5個を有するアルキル基であり、そしてmは1~7であり；Pは、1
2個までのC原子を有するアルキレン基であり、この基
中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個
以上のCH₂基はまた、-O-により置き換えられてい
てもよく；L¹は、HまたはFであり；Xは、-O-、
-S-、-COO-、-OCO-または単結合であり；
uは、0または1であり；nは、1~8の整数であり；
そしてmは、2~8の整数である。

1

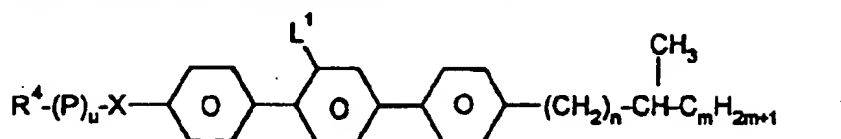
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式Iで表わされる一官能性反応性タ*

*一フェニル化合物:

【化1】

式中、R⁴は、CH₂=CW-COO-

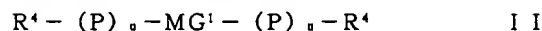
【化2】



HWN-, CH₂=CH-, CH₂=CH-O-またはHS-CH₂-(CH₂)₀-COO-であり、ここでWはHまたはC1であるか、またはC原子1~5個を有するアルキル基であり、そしてmは1~7であり; Pは、12個までのC原子を有するアルキレン基であり、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基はまた、-O-により置き換えられていてもよく; L¹は、HまたはFであり; Xは、-O-, -S-, -COO-, -OCO-または単結合であり; uは、0または1であり; nは、1~8の整数であり; そしてmは、2~8の整数である。

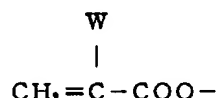
【請求項2】 式Iにおいて、nが1であり、そしてmが2である、一官能性反応性ターフェニル化合物。

【請求項3】 共重合可能な前駆材料であって、請求項1における式Iで表わされる重合可能なターフェニル化合物の少なくとも1種および式II:



式中、R⁴、Pおよびuは前記の意味を有し、そしてMG¹は中間相形成基である、で表わされる二官能性反応性の非カイラル化合物の少なくとも1種からなる、共重合可能な前駆材料。

【請求項4】 請求項3に記載の共重合可能な前駆材料であって、式IIで表わされる二官能性反応性の非カイラル化合物の少なくとも1種および式Iにおいて、R⁴が式



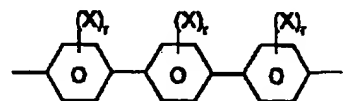
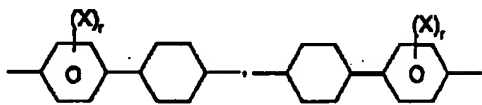
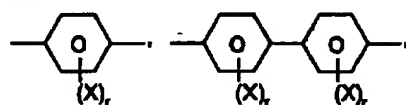
式中、Wは請求項1に記載の意味を有する、で表わされるアクリレート基である、反応性のカイラルターフェニル化合物の少なくとも1種からなる、請求項3に記載の共重合可能な前駆材料。

【請求項5】 式IIで表わされる化合物の少なくとも1種および式Iにおいて、R⁴が式CH₂=CH-O-で表わされるビニルエーテル基である、化合物の少なくとも1種からなる、請求項3に記載の共重合可能な前駆材料。

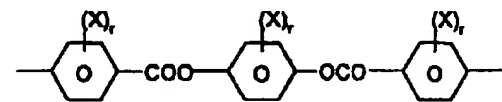
【請求項6】 式II中のMG¹が、

【化3】

10



20



各式中、XはCNまたはFであり、そしてrは0、1または2である、から選択される、請求項3~5のいずれか一項に記載の共重合可能な前駆材料。

【請求項7】 式Iで表わされる重合可能なターフェニル化合物または請求項3~6のいずれか一項に記載の共重合可能な材料をその場で(共)重合させることによって得られる、カイラルスメクティックまたはネマティックポリマー薄膜。

【請求項8】 可視部波長の光を選択的に反射することができる、請求項7に記載のポリマー薄膜。

【請求項9】 請求項7~8に記載のポリマー薄膜の巾広(broad-band)偏光子としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一官能性反応性ターフェニル化合物および異方性薄膜またはゲルの形態の液晶材料に関する。

【0002】

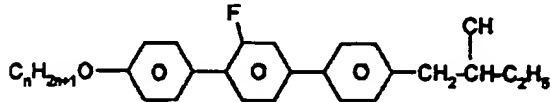
【従来の技術】EP0606940には、カイラル反応性の中間相形成化合物と非カイラル反応性の中間相形成化合物との共重合によって得られる巾広(broad-band)コレステリック偏光子が記載されている。巾広のらせんピッチを有するカイラルスメクティックまたはカイラルネマティック偏光子を生成するカイラル反応性化合物が求められている。この課題が、式Iで表わされる化合物を使用することによって解消することができる。

【0003】L. K. M. Chan等によるMol. C

3

ryst. Liq. Cryst. 158B, 209 (1988) には、下記式で表わされるカイラル低分子量ターフェニル化合物が記載されている：

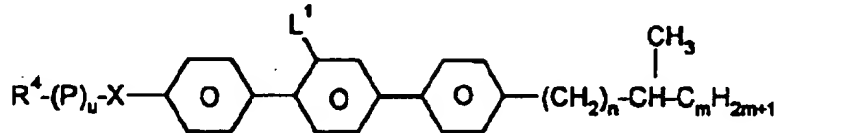
【化4】



この種の重合性化合物に係わる示唆はなされていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、液晶材料の成分として有用な新規化合物を提供することにある。本発明のもう一つの課題は、重合した物質が低分子液晶物質内で永続的に配向されたネットワークを形成*



【0006】式中、R⁴は、CH₂=CW-COO-、
【化6】



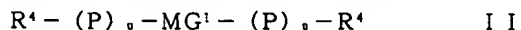
HWN-, CH₂=CH-, CH₂=CH-O-またはH
S-CH₂-(CH₂)_m-COO-であり、ここでWは
HまたはC1であるか、またはC原子1~5個を有する
アルキル基であり、そしてmは1~7であり；Pは、1
2個までのC原子を有するアルキレン基であり、この基
中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個
以上のCH₂基はまた、-O-により置き換えられてい
てもよく；L¹は、HまたはFであり；Xは、-O-、
-S-、-COO-、-OCO-または単結合であり；
uは、0または1であり；nは、1~8の整数であり；
そしてmは、2~8の整数である；

【0007】本発明はまた、重合したモノトロピックま
たはエナンシオトロピック液晶物質および低分子量液
晶物質からなる異方性薄膜またはゲルの形態の液晶材料に
関し、この液晶材料は、重合した物質a)が低分子量液
晶物質b)中で永続的に配向されたネットワークを形成
しており、この重合した物質a)が式Iで表わされる重
合可能なカイラルターフェニル化合物の(共)重合に
よって得られることを特徴とする材料である。

【0008】本発明の好適態様には、下記の態様があ
る：

a) 式Iにおいて、nが1であり、そしてmが2であ
る、一官能性反応性ターフェニル化合物。

b) 少なくとも1種の式Iで表わされる重合可能なター
フェニル化合物および少なくとも1種の式II：



4

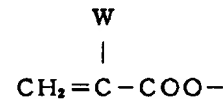
*している、重合したモノトロピックまたはエナンシオト
ロピック液晶物質および低分子量液晶物質からなる異方
性薄膜またはゲルの形態の液晶材料を提供することにあ
る。本発明のもう一つの課題は、巾広のらせんピッチを
有するカイラルスメクティックまたはカイラルネマティ
ック偏光子を生成するカイラル反応性化合物を提供する
ことにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明により、下記式I
で表わされる化合物を提供することによって、上記課題
が解決されることが見出された。従って、本発明は、下
記式Iで表わされる一官能性ターフェニル化合物に関す
る：

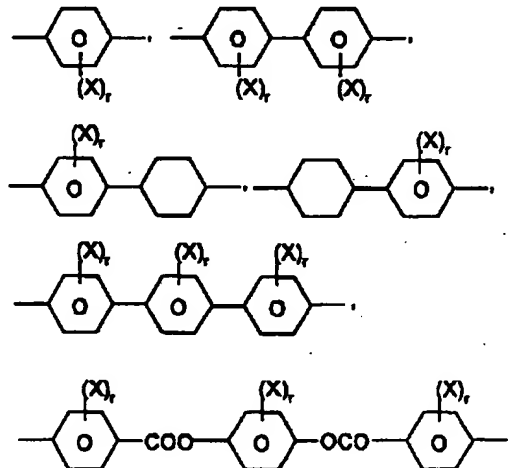
【化5】

20 式中、R⁴、Pおよびuは前記の意味を有し、そしてM
G¹は中間相形成基であり、特にR⁴は、



ここで、Wは前記の意味を有する、で表わされるアクリ
レート基であるか、またはR⁴は、式CH₂=CH-O-
で表わされるビニルエーテル基である、で表わされる二
官能性反応性の非カイラル化合物からなる共重合可能な
前駆材料。

30 【0009】c) 式IIにおいて、MG¹が、
【化7】



各式中、XはCNまたはFであり、そしてrは0、1ま
たは2である、から選択される化合物を含有する共重合
可能な前駆材料。

50 【0010】本発明のもう一つの態様は、式Iで表わさ
れる重合可能なターフェニル化合物またはこのようなタ

5

フェニル化合物を含有する共重合可能な材料をその場で(共)重合させることによって得られる、カイラルスメクティックまたはネマティックポリマー薄膜、特に可視部波長の光を選択的に反射することができるポリマー薄膜にある。さらにまた、本発明はこのようなポリマー薄膜を巾広偏光子として使用することに関する。本発明のもう一つの態様は、

a) モノマー状態の式Iで表わされる化合物または共重合可能な前駆材料を、UV遮断剤および場合により、添*

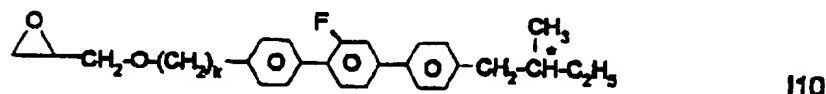
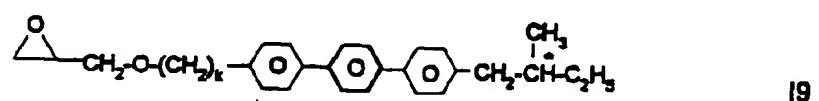
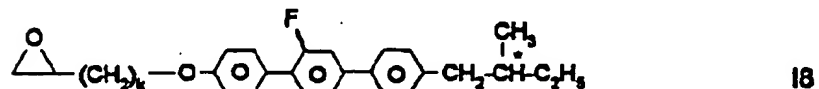
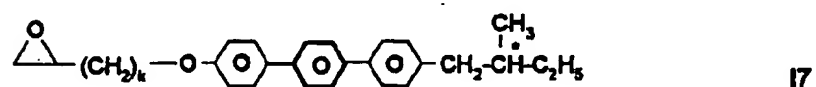
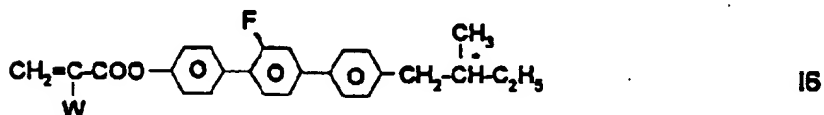
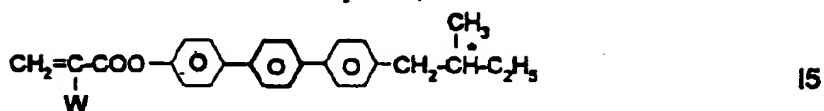
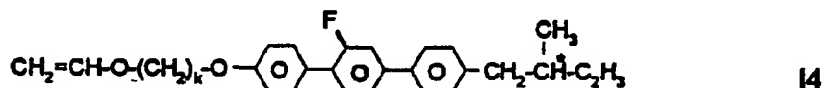
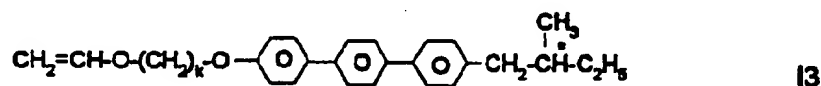
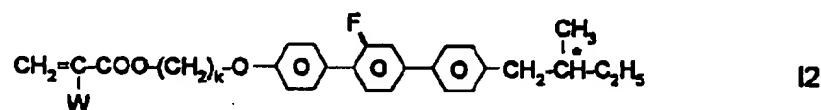
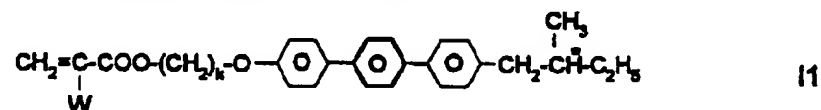
6

* 加剤の存在の下に、配向させる (ordering) 工程、および

b) 生成する配向された前駆材料をその場でUV重合させる工程、からなる工程によって得られるカイラルスメクティックC薄膜にある。

【0011】式Iで表わされる好適化合物には、下記の式I1~I10で表わされる化合物がある：

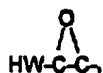
【化8】



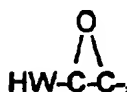
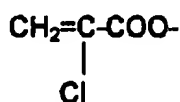
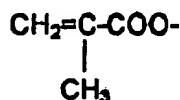
各式中、Wは前記意味を有し、kは2~10の整数である。

7

【0012】式I、I1~I10において、R'はCH₂=CH-COO-、CH₂=CH-O-、
【化9】



HWN-、CH₂=CH-またはHS-CH₂-(C*



式中、alkylはC₁~C₃-アルキルを表わし、そしてmは1~5である。

【0014】式I、I1~I9で表わされる化合物において、スパーサー型基Pは24個までのC原子を有するアルキレンであり、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基はまた、-O-により置き換えられていてもよい。Pがアルキレンである場合に、Pは直鎖状または分枝鎖状であることができる。Pは特に好ましくは、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、ヘキシレン、2-エチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ヘプチレン、1-メチルヘキシレン、2-メチルヘキシレン、3-メチルヘキシレン、4-メチルヘキシレン、5-メチルヘキシレン、6-メチルヘキシレン、オクチレン、3-エチルヘキシレン、ノニレン、1-メチルオクチレン、2-メチルオクチレン、7-メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、2-メチルウンデシレン、2,7,5-トリメチルノニレンまたは3-プロピルノニレンである。

【0015】Pがモノ-またはポリオキサアルキレンで

8

*H₂)。-COO-であり、ここでWはHまたはClであるか、またはC原子1~5個を有するアルキル基であり、そしてmは1~7である。

【0013】好ましくは、R'はビニルエーテル基、アクリレート基、アミノ基またはメルカプト基であり、特に好ましくは、R'は下記の意味を有する：

【化10】

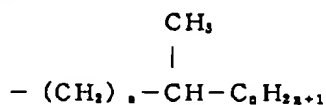
R⁴-1R⁴-2R⁴-3R⁴-4R⁴-5R⁴-6R⁴-7R⁴-8

ある場合に、Pは直鎖状または分枝鎖状であることができる。特に、Pは1-オキサーエチレン、1-オキサープロピレン、2-オキサープロピレン、1-オキサーブチレン、2-オキサーブチレン、1,3-ジオキサーブチレン、1-オキサーペンチレン、2-オキサーペンチレン、3-オキサーペンチレン、2-オキサー3-メチルブチレン、1-オキサーヘキシレン、2-オキサーヘキシレン、3-オキサーヘキシレン、1,3-ジオキサーヘキシレン、1,4-ジオキサーヘキシレン、1,5-ジオキサーヘキシレン、1-オキサーヘプチレン、2-オキサーヘプチレン、1,3-ジオキサーヘプチレン、1,4-ジオキサーヘプチレン、1,5-ジオキサーヘプチレン、1,6-ジオキサーヘプチレン、1,3,5-トリオキサーヘプチレン、1-オキサーオクチレン、2-オキサーオクチレン、3-オキサーオクチレン、4-オキサーオクチレン、1,3-ジオキサーオクチレン、1,4-ジオキサーノニレン、1,4-ジオキサーデシレン、1,4-ジオキサーウンデシレンおよび1,3,5-トリオキサードデシレンである。

【0016】Xは、-O-、-S-、-COO-、-OCO-または単結合であり、特に-O-、-COO-、-OCO-または単結合である。Xが-O-、-S-ま

9

たは-O-C-O-である場合に、Q中に存在し、隣接するCH₂基は-O-により置き換えられることはない。好適なカイラル基



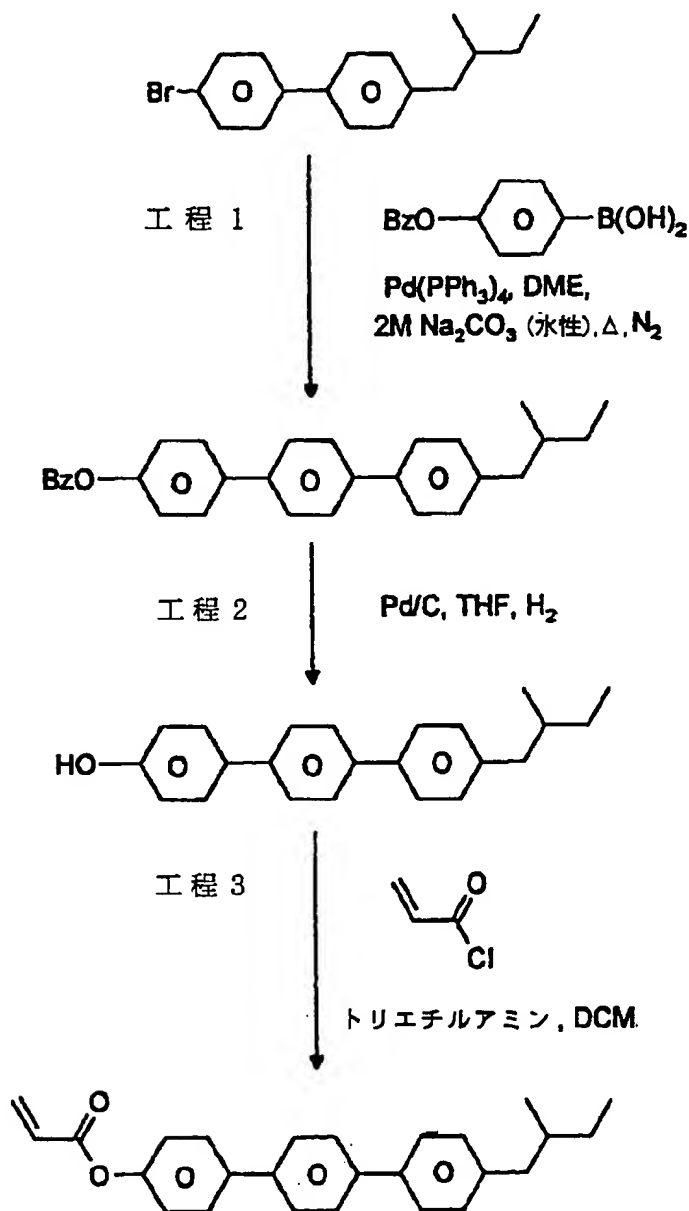
はそれぞれ独立して、2-メチルブチル、2-メチルペ*

10

*ンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、特に2-メチルブチル、4-メチルヘキシルである。本発明のターフェニル化合物は下記の反応経路に従い製造することができる：

【0017】

【化11】 反応経路1



DME=ジメトキシエタン

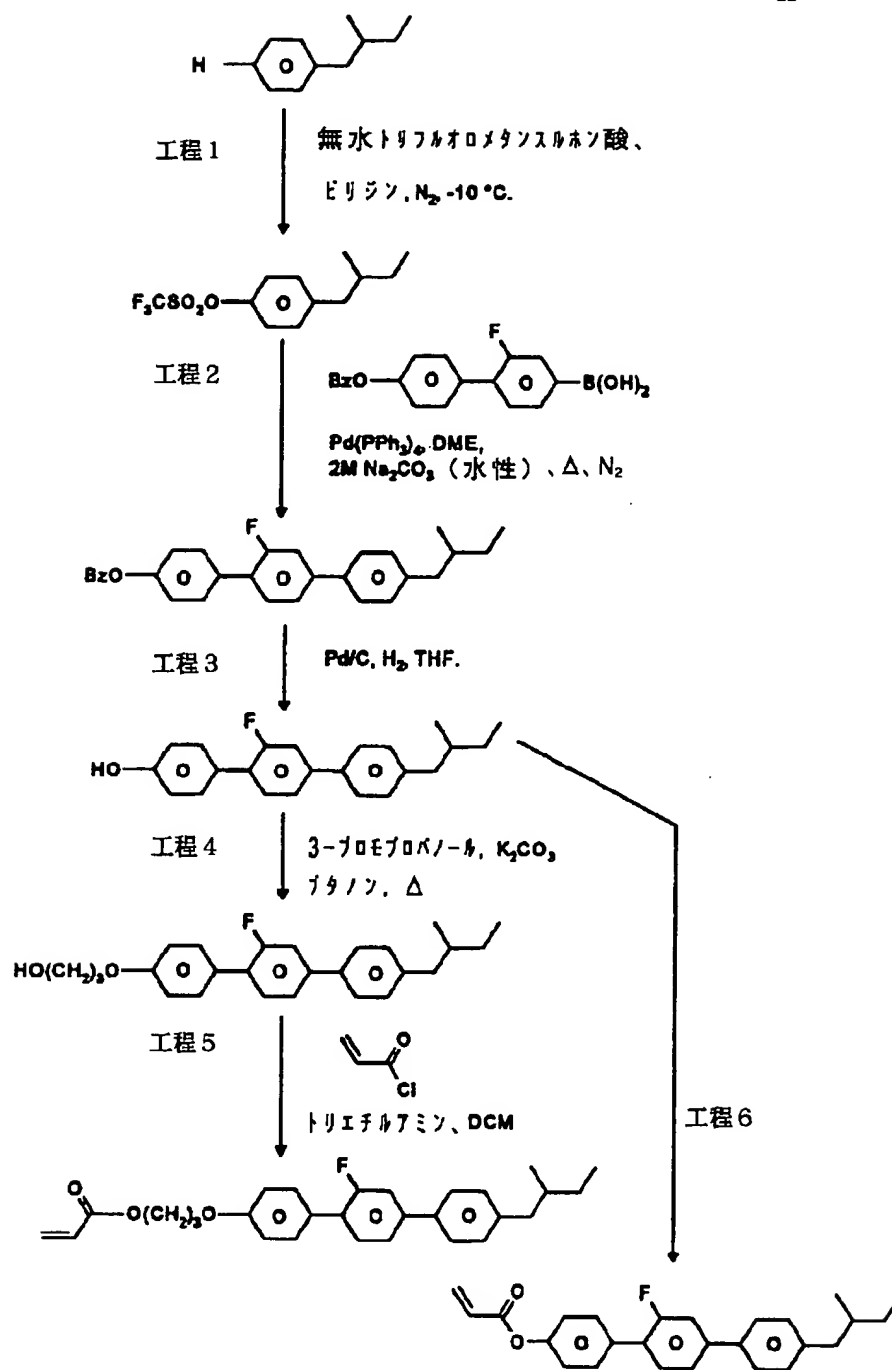
DCM=ジクロロメタン

【0018】

【化12】 反応経路2

11

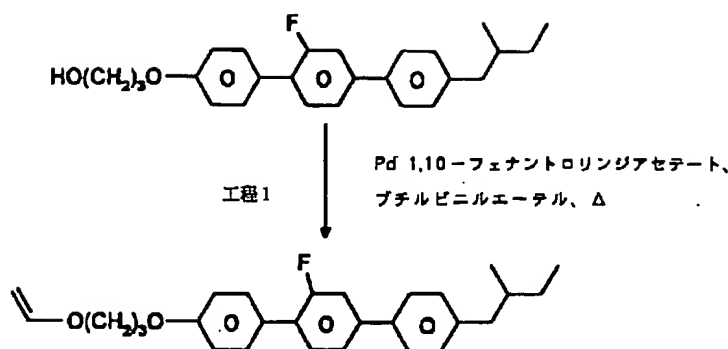
12



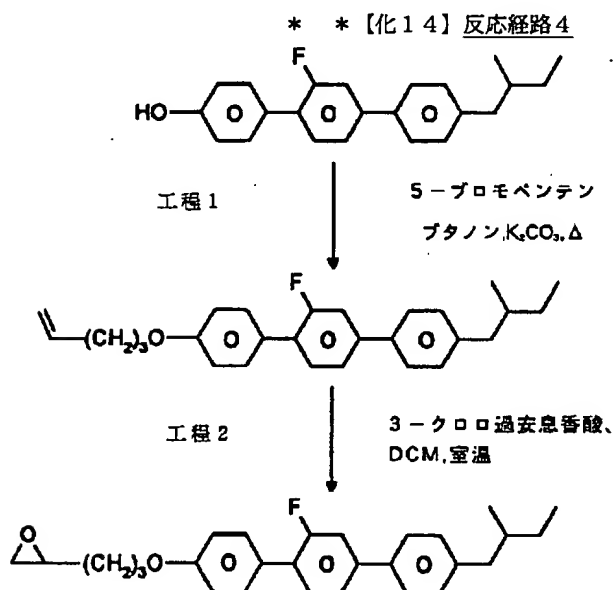
【0019】

13

14



【0020】



【0021】本発明のディスプレイは、光に対して透過性であり、以下の記載において基板と称する2枚の対のプレートを備えており、これらのプレートは、その対向側に電極を備えており、この電極は、例えば $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ から製造されている。この電極上には、例えばラビングしたポリイミドまたはポリアミドからなる配向層を備えており、これによって本発明による液晶物質を電極間に垂直配向させることができる。このようにして形成された、電極を備えている基板を配置し、例えば環状部品により空隙を封止し、次いでこの基板と環状部品との間の空間に本発明による液晶物質を満すことによってセルが形成される。実施に際しては、上記環状部品の代りに、エポキシ化合物の結合層を使用することができる。

【0022】液晶物質は、電極層を備えている2枚の基板の間に毛细管により充填することができ、次いで引続いて、例えばUV光の照射により、好ましくはイルガキュア (Irgacure) (登録商品名) またはデガキュア (Degacure) (登録商品名) などの光開始剤の存在の下で、硬化させる。あまり魅力的な方法ではないが、もう一つの方法として、基板上にLC物質を塗

30 布し、引続いて硬化させることもできる。この薄膜は剥離することができ、次いで電極層を備えた2枚の基板間に配置することができる。その上にLC物質が施されている基板が電極層を付与することもでき、この場合には、第二の電極層を適用し、場合により塗布され、硬化された薄膜の上に第二の基板を適用することによって、電気光学装置を得ることもできる。

【0023】本発明による電気光学装置は、少なくとも1個の電極およびまた存在する場合に、組合わされている基板が透明であることから、反射によりまたは透過により動作させることができる。これらの装置は両方ともに通常、偏光子を備えておらず、その結果として、明確により大きい光透過が得られ、例えばTNまたはSTNセルなどの慣用の液晶装置に比較して、これらの装置の製造が技術的に格別に簡単になる。

【0024】一般に、正の誘電異方性を有するネマティック液晶は、好ましい液晶であり、これはこのような混合物の薄膜が垂直配向(オン状態の場合)に電氣的に切換えられ、従ってすっきりとした透明に見え、他方オフ状態は通常、セル内の配向により決定されるデバイスで使用されるからである。このセル内の配向は通常、平行配

15

向であり、これによってフォーカルコニック（僅かな散乱）またはグランジャン（着色）のどちらかが得られる。どの程度の電圧を印加するかまたは降下させるかによって、オフ状態の場合で、着色グランジャン状態または僅かに散乱するフォーカルコニック状態のどちらかにフリップすることができる。さらにまた、少量の液晶を添加することによって、それぞれの状態を安定化して、状態の一つが着色状態（グランジャン構造）または実質的にクリアーまたは僅かな光散乱状態（フォーカルコニック状態）にある、双安定性デバイスを得ることができる。黒色背景に対して配置すると、着色部分と黒色部分との間のコントラストが明確に見られる。

【0025】この色は、下記方程式に従い、コレステリックらせんのピッチ長さに依存する：

【数 1】

$$I_{\max} = \bar{n} P \sin \theta$$

\bar{n} = LCの平均屈折率
 P = ピッチ長さ
 θ = 視覚

【0026】ネマティックホストにカイラルドーピング剤を添加した場合に得られるピッチ長さは、LC分子の偏光能力に依存する、すなわち偏光能力が大きいほど、この能力は得られるピッチ長さを狭くする（より大きいツイスト力）。従って、非極性ホストを使用することによって、一定の色を生成させるのに要するカイラルドーピング剤の量を相当して変えることができる。このカイラル成分の「配合」に係わるもう一つの用途には、カイラル成分を反応性液晶（例えば、式Ⅰで表わされる液晶）と混合し、カイラル性の着色した反応性LC混合物を生成させる用途があり、このカイラル性の着色した反応性LC混合物は、薄膜に塗布し、次いでUV光により重合させて、着色したポリマー薄膜を得ることができ＊

16

*る。上記反応性のカイラルLCは、20～80%の量で含有させることができ、従って反応性の非カイラルLC含有量は80～20%である。

【0027】セル厚さが増加するに従い、立上がり温度は上昇するが、減衰時間は一定のままである。この減衰時間は、ネットワーク分子の含有量が増加するに従い、急速に減少する。従って、整えられるべき数値は、セル厚さではなく、ネットワーク分子間の平均距離である。このことは、標準ネマティックセルにおける減衰時間（数百ミリセカンド）と比較して、短い減衰時間を説明している。さらに特に、数ミリセカンドの減衰時間を得ることもできる。本発明による新規なカイラル反応性液晶化合物および組成物は、各種の光学用途および電気光学用途で使用する事ができるコレステリック薄膜の調製に格別に適している。さらにまた、これらは装飾用の着色薄膜として有用である。これらの中の一部は熱発色性を示すことから、これらは温度指示体として、特にそれらの重合程度に応答する可逆性または不可逆性の温度指示体として使用することができる。

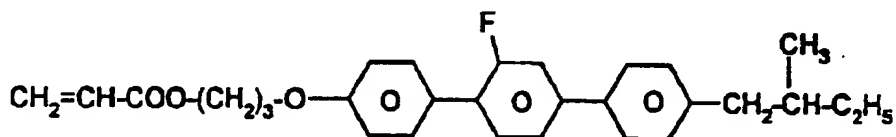
【0028】

【実施例】本発明を下記の本発明による液晶材料の製造例によりさらに詳細に説明する。中間相形成相は、下記の略語で示す：

K : 結晶
N : ネマティック
S : スメクティック
BP : ブルーフェーズ
N* : カイラルネマティック (コレステリック)
HTP : らせんツイストカ

【0028】例1

【化 1 5】



a) (S) - (+) - 2'-フルオロ-4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-4''-(2-メチルブチル)-1, 1':4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路2の工程4に従い、(S) - (+) - 2'-フルオロ-4-ヒドロキシ-4''-(2-メチルブチル)-1, 1':4', 1''-ターフェニルを使用して行った；5.6 g (収率：96%)、HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による純度：95%。MS：m/z 394、393、392 (M??)、391、337、336、335、334、333、279、278、277、276、249、248、233、220、207、184、170、139、138、115、91、77、59、57、41、32、29、2

7.

40 【0030】b) (S) - (+) - 4 - (3 - アクリロ
イルオキシプロポキシ) - 2 - フルオロ - 4 -
(2 - メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ター
フェニルの製造は、反応経路2の工程5に従い、(S)
- (+) - 2 - フルオロ - 4 - (3 - ヒドロキシプロ
ポキシ) - 4' - (2 - メチルブチル) - 1, 1' :
4', 1' - ターフェニルを使用して行った；1.6
g (収率：65%)、HPLCによる純度：99%。C
65.5 (Sc* 50.1) N* 104.0 BP 1
04.5 I、HTP=4.831 μm^{-1} 。
MS：m/z 448、447、446 (M+)、38
50 9、335、333、317、278、277、27

17

6、249、248、233、220、183、139、115、114、113、85、73、58、57、55、41、29。

【0031】例2

(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 4- (ペント-5-エニルオキシ) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 4- (ペント-5-エニルオキシ) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路4の工程1に従い、(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'-ヒドロキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルおよび5-プロモペント-1-エンを使用して行った；1.2g (収率：86%)、HPLCによる純度：93%。

MS: m/z 404, 403, 402 (M+), 373, 347, 346, 345, 334, 333, 303, 279, 278, 277, 276, 249, 248, 233, 220, 202, 183, 157, 139, 115, 91, 69, 57, 41, 29。

【0032】例3

(S) - (+) - 4- (5-エポキシベンチルオキシ) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 4- (5-エポキシベンチルオキシ) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - *

18

* 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路4の工程2に従い、(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 4- (ペント-5-エニルオキシ) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルを使用して行った；0.4g (収率：41%)、HPLCによる純度：98.9%。C33.1Sc* 42.7N* 88.5I, HTP=4.902μm⁻¹。MS: m/z 419, 418 (M+), 361, 335, 334, 303, 279, 277, 248, 233, 183, 139, 91, 86, 85, 57, 41, 29。

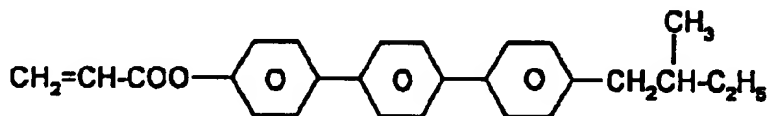
【0033】例4

(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 4- (3-ビニルオキシプロポキシ) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 2'-フルオロ-4'- (2-メチルブチル) - 4- (3-ビニルオキシプロポキシ) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路3の工程1に従い、(S) - (+) - 2'-フルオロ-4- (3-ヒドロキシプロポキシ) - 4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルを使用して行った；1.3g (収率：56%)、HPLCによる純度：97.8%。

【0034】例5

【化16】



a) (S) - (+) - 4-ベンジルオキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 4-ベンジルオキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路1の工程1に従い、(S) - (+) - 4-プロモ-4'- (2-メチルブチル) ピフェニルおよび4-ベンジルオキシフェニルボウ酸を使用して行った；12.0g (収率：60%)、HPLCによる純度：99%。

MS: m/z 407, 406 (M+), 349, 317, 316, 259, 258, 231, 230, 215, 202, 165, 92, 91, 89, 65, 57, 41, 28。

【0035】b) (S) - (+) - 4-ヒドロキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 4-ヒドロキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路1の工程2に従い、(S) - (+) -

4-ベンジルオキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルおよび不均一系触媒として、5重量/重量%木炭上パラジウムを使用して行った；7.5g (収率：84%)、HPLCによる純度：97%。

MS: m/z 318, 317, 316 (M+?), 287, 272, 261, 260, 259, 257, 240, 239, 226, 215, 202, 189, 178, 166, 165, 152, 139, 129, 115, 107, 101, 89, 77, 65, 57, 55, 41, 29, 28。

【0036】c) (S) - (+) - 4-アクリロイルオキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニル

(S) - (+) - 4-アクリロイルオキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルの製造は、反応経路1の工程3に従い、(S) - (+) - 4-ヒドロキシ-4'- (2-メチルブチル) - 1, 1': 4', 1''-ターフェニルを使用して行った；0.3g (収率：13%)、HPLCによる

19

純度：95%。C194S204.4N* 216.8
BP217.8I, HTP=5.780 μm^{-1} 。

MS:m/z 372, 371, 370 (M+), 318, 317, 316, 313, 261, 260, 259, 258, 257, 231, 230, 215, 202, 189, 165, 139, 115, 57, 55, 41, 29, 28, 27。

【0037】例6

a) (S) - (+) - 4 - (2-メチルブチル) フェニルトリフルオロメタンスルホネート

(S) - (+) - 4 - (2-メチルブチル) フェニルトリフルオロメタンスルホネートの製造は、反応経路2の工程1に従い、(S) - (+) - 4 - (2-メチルブチル) フェノールを使用して行った；46g (収率：92%)、HPLCによる純度：93%。

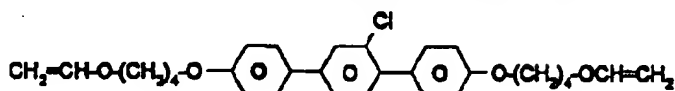
MS:m/z 296 (M+)。

【0038】b) (S) - (+) - 4 - ベンジルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニル

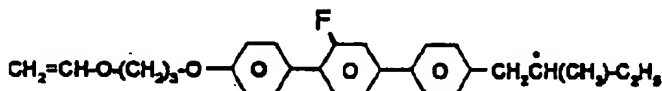
(S) - (+) - 4 - ベンジルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニルの製造は、反応経路2の工程2に従い、4 - ベンジルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - ビフェニルホウ酸および (S) - (+) - 4 - (2-メチルブチル) フェニルトリフルオロメタンスルホネートを使用して行った。粗生成物はo-キシレン (80ml) から再結晶させた；14.5g (収率：66%)、HPLCによる純度：94%。

MS:m/z 424 (M+)。

【0039】c) (S) - (+) - 2 - フルオロ - 4 *



50 %



50 %

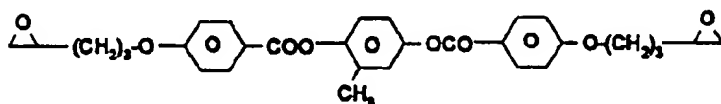
からなる混合物を調製する。 $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$

※【0042】例8

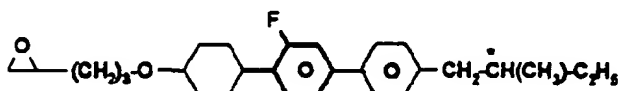
室温まで過冷し、次いで3日かけてゆっくりと結晶化させる。

【化18】

※40



50 %



50 %

からなる混合物を調製する。K42N* 130I； $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$

室温まで過冷し、次いで一晩かけて結晶化させる。

50 【0043】例9

20

* - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニル

(S) - (+) - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニルの製造は、反応経路2の工程3に従い、(S) - (+) - 4 - ベンジルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニルおよび不均一系触媒として、5重量/重量%木炭上パラジウムを使用して行った；11g (収率：98%)、HPLCによる純度：94%。

MS:m/z 334 (M+)。

【0040】d) (S) - (+) - 4 - アクリロイルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニル

(S) - (+) - 4 - アクリロイルオキシ - 2 - フルオロ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニルの製造は、反応経路2の工程6に従い、(S) - (+) - 2 - フルオロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - (2-メチルブチル) - 1, 1' : 4', 1' - ターフェニルを使用して行った；2.0g (収率：70%)、HPLCによる純度：99.1%。

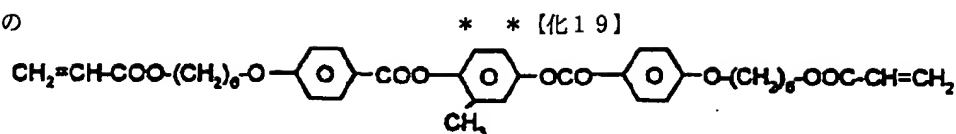
C61.5N* 167.2BP167.8I, HTP=5.051 μm^{-1} 。

MS:m/z 390, 389, 368 (M+), 336, 335, 334, 331, 290, 279, 278, 277, 261, 249, 233, 220, 207, 183, 157, 133, 115, 91, 65, 57, 55, 41, 29, 27。

【0041】例7

【化17】

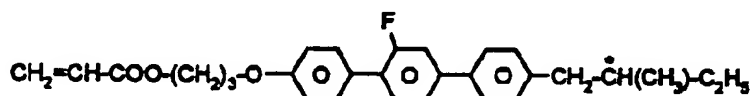
50重量%の



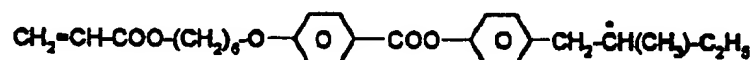
および50重量%の下記構造を有するカイラルモノアクリレート:

※

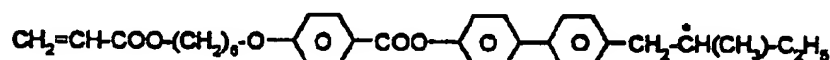
9A:



9B:



9C:



からなる混合物を調製する。

【0044】この混合物は、下記の相転移温度を示す:

9A: K61N* 104I

9B: K64(N* 59)I

9C: K60N* 118I

1%の市販の光開始剤を添加し(コード番号: イルガキ★

★ユア(Irgacure)IR651)、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【0045】

【表1】

混合物	[°C] 硬化温度	λ_{max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
9A	85	515	95
9B	40	515	65
9C	85	645	75

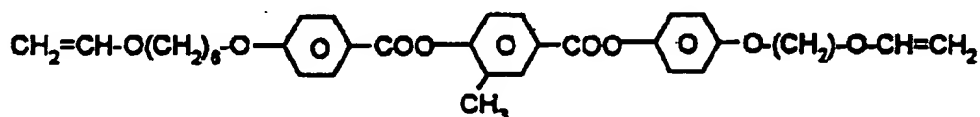
本発明のカイラルターフェニル化合物は、市販のカイラル化合物に比較して、明確により広いバンド巾($\Delta\lambda$)をもたらす。

☆【0046】例10

50重量%の

☆

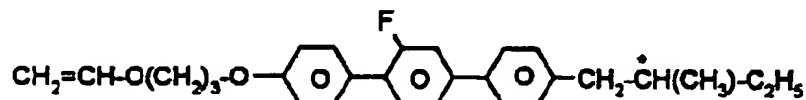
【化21】



および50重量%の下記構造を有するカイラルモノビニルエーテル:

【化22】

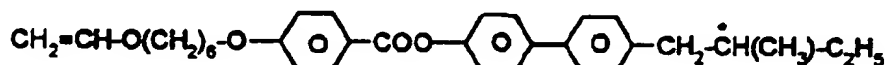
10A:



10B:



10C:



からなる混合物を調製する。

【0047】この混合物は、下記の相転移温度を示す：

10A：K34N* (?) I

10B：K50N* 118 I

10C：K65N* 120 I

1%の市販の光開始剤 IR651および1%の市販の*

*光開始剤 デガキュア (Degacure) K185を添加し、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【0048】

【表2】

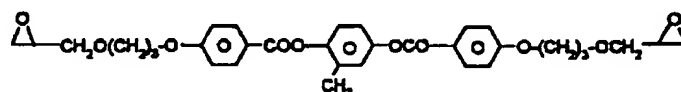
混合物	[°C] 硬化温度	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
10A	85	530	115
10B	40	515	65
10C	85	720	115

【0049】例11

50重量%の

※【化23】

※

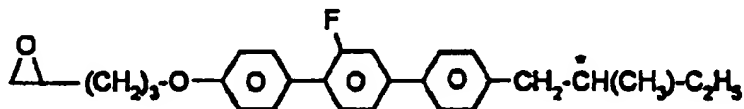


および50重量%の下記構造を有するカイラルモノエポキ ★【化24】

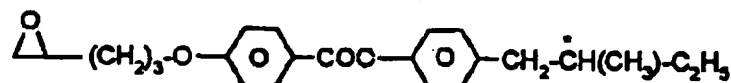
キシ化合物：

★20

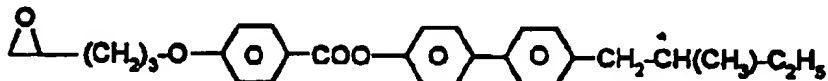
11A:



11B:



11C:



からなる混合物を調製する。

【0050】この混合物は、下記の相転移温度を示す：

11A：K33N* 107 I

11B：K35N* (?) I

2 11C：K53N* 127 I

1%のIR651および1%のK184を添加し、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【0051】

【表3】

混合物	[°C] 硬化温度	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
11A	85	500	140
11B	40	520	75
11C	85	650	90

フロントページの続き

(71)出願人 591032596

Frankfurter Str. 250,
D-64293 Darmstadt, Fed
eral Republic of Ge
rmany

(72)発明者 マーク・ゴールディング

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(72)発明者 デービッド・コーツ

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(72)発明者 サイモン・グリーンフィールド

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250